

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-094596

(43)Date of publication of application : 04.04.2000

(51)Int.Cl.

B32B 27/30

B32B 27/36

B32B 33/00

(21)Application number : 10-264078

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 18.09.1998

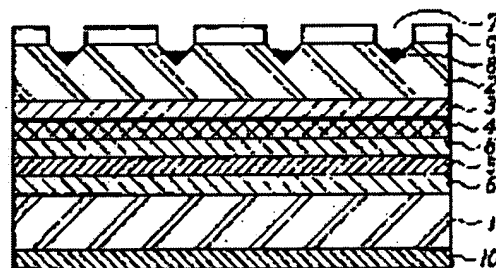
(72)Inventor : TOMINAGA TAKASHI  
SUZUKI YUKIO  
SAITO TSUTOMU  
TSURUTA YUMIKO

## (54) DECORATIVE SHEET

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a decorative sheet using a non-halogen resin which does not generate toxic substances such as a chlorine gas or the like at the time of combustion, wherein troubles such as necking, whitening or the like does not generate at the time of three-dimensional molding such as a vacuum molding or the like, and surface physical properties such as solvent resistance are excellent.

**SOLUTION:** A base sheet 1 is composed of a thermoplastic acrylic resin which has a dynamic elastic modulus of  $4.0 \times 10^8 - 1.0 \times 10^{10}$  Pa and a dynamic loss of  $6.0 \times 10^7 - 6.0 \times 10^8$  Pa to a frequency of 10 Hz in a temperature range of 60-85°C. A transparent resin layer 2 is composed of a thermoplastic polyester resin having a glass transition point of 60-85°C and a tension modulus of 100-300 kgf/mm<sup>2</sup>. A decorative sheet is provided with the transparent resin layer 2 on the surface of the base sheet 1.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-94596

(P2000-94596A)

(43) 公開日 平成12年4月4日 (2000.4.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	A 4 F 1 0 0
27/36		27/36	
33/00		33/00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-264078

(22) 出願日 平成10年9月18日 (1998.9.18)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 富永 孝史

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 鈴木 幸雄

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 齋藤 努

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

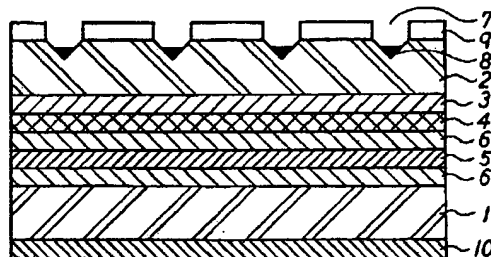
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化粧シート

(57) 【要約】

【課題】 燃焼時に塩素ガス等の有毒物質を発生しない非ハロゲン系樹脂を使用した化粧シートであって、真空成形等の立体成形時にネッキングや白化等の問題を生じることがなく、しかも耐溶剤性等の表面物性にも優れた化粧シートを提供する。

【解決手段】 好ましくは温度範囲60℃～85℃における周波数10Hzに対する動的弾性率 $4.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^{10}$  Pa、動的損失 $6.0 \times 10^7 \sim 6.0 \times 10^8$  Paの熱可塑性アクリル系樹脂からなる基材シート1の表面に、好ましくはガラス転移点60～85℃、引っ張り弾性率100～300 kgf/mm<sup>2</sup>の熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる透明樹脂層2を具備する化粧シートである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性アクリル系樹脂からなる基材シートの表面に、熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる透明樹脂層を具備することを特徴とする化粧シート。

【請求項2】前記熱可塑性ポリエステル系樹脂が、ガラス転移点が60℃以上85℃以下であり、引っ張り弾性率が100～300kgf/mm<sup>2</sup>である共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の化粧シート。

【請求項3】前記熱可塑性アクリル系樹脂が、温度範囲60℃～85℃における周波数10Hzに対する動的弾性率が $4.0 \times 10^8$  Pa以上 $1.0 \times 10^{10}$  Pa以下であり、動的損失が $6.0 \times 10^7$  Pa以上 $6.0 \times 10^8$  Pa以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の化粧シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、住宅等の建築物の内外装材や、造作材、建具等の建築資材、家具什器類、住設機器や家電製品等の表面化粧等に使用するための化粧シートに関するものであり、特に、例えば室内扉、キッチン扉、収納扉等の建具類の表面化粧用として、真空成形法又は真空圧空成形法等により立体形状に成形して使用するに好適な化粧シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、上記の様に立体形状に成形する用途に使用される化粧シートは、特有の優れた熱成形性を有し、しかも表面硬度、耐磨耗性、耐薬品性等の各種の表面物性や耐候性、二次加工性等に幅広くバランスの良い特性を有するポリ塩化ビニル樹脂製の化粧シートが、最も広く用いられて来た。しかし、近年になって、ポリ塩化ビニル樹脂は燃焼時に塩化水素等の有毒ガスやダイオキシン等の猛毒物質が発生する場合があるという問題点が指摘され、係る問題のない塩素を含有しない樹脂による代替が、社会的に強く要望される様になっている。

【0003】係る要望に応える為に、例えば熱可塑性ポリオレフィン系樹脂を使用した化粧シートが既に提案され（特開平6-16832号公報参照）、ポリ塩化ビニル樹脂製の化粧シートに対する置き換えが徐々に進行しつつある。このポリオレフィン系樹脂からなる化粧シートは、最も一般的な化粧シートの用途である平面状の化粧板用やVカット加工用、ラッピング加工用等に対しては優れた性能を有することが示され、ポリ塩化ビニル樹脂製の化粧シートの代替品としては最も有力と看做されている。

【0004】しかし、ポリオレフィン系樹脂は本質的に結晶性の高分子であり、それも非晶質のマトリクス中に結晶化部分が散在した構造を有するため、引張等の応力に対する強度は局所的に見ると不均一であり、塑性変形の際も局所的に不均一な変形を起こし易い。この原理に

起因して、前述した様な立体形状に成形する用途の場合には、ネッキング等の成形不良を発生し易く、立体的な凹凸の大きな用途には使用することができないという問題点があった。

【0005】この問題点を解決する為には、不均一な変形を起こし難い、均一な構造を有する樹脂、例えば本質的に非晶質の樹脂、を使用することが好ましいと考えられ、具体的には例えば熱可塑性アクリル系樹脂等が候補として考えられる。熱可塑性アクリル系樹脂を使用した化粧シート自体は既に各種の提案があり、具体的には例えばオレフィン系樹脂の基材シートの表面にアクリル系樹脂の表面保護シートを積層した化粧シート（特開平10-157018号公報参照）や、アクリル系樹脂の基材シートの表面にアクリル系樹脂の表面保護シートを積層した化粧シート（特開平8-48014号公報参照）等の提案がある。

【0006】しかし、これらの化粧シートは、必ずしも立体成形用途に好適なものと言うことはできないのが現実である。何故なら、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル系樹脂は元来硬く脆い樹脂であって、化粧シート等の用途に使用する為には、その加工上や取扱上要求される可撓性や柔軟性を付与する為に、一般に軟質成分やゴム成分等が添加される。その結果、延伸等の変形の際に白化が発生し易くなる他、表面硬度も低下し、耐溶剤性や耐汚染性等も悪化する。これは一般用途の化粧シートについても言えることであるが、特に立体成形性用の様に高度の柔軟性や熱成形性が要求される用途ではなおさらである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の様な問題点を解決するためになされたものであって、その課題とするところは、燃焼時に塩素ガス等の有毒物質を発生しない非ハロゲン系樹脂を使用した化粧シートであって、真空成形等の立体成形時にネッキングや白化等の問題を生じることがなく、しかも耐溶剤性等の表面物性に優れた化粧シートを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱可塑性アクリル系樹脂からなる基材シートの表面に、熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる透明樹脂層を具備することを特徴とする化粧シートである。

【0009】また本発明は、上記化粧シートにおいて、前記熱可塑性ポリエステル系樹脂が、ガラス転移点が60℃以上85℃以下であり、引っ張り弾性率が100～300kgf/mm<sup>2</sup>である共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とする化粧シートである。

【0010】また本発明は、上記のいずれかの化粧シートにおいて、前記熱可塑性アクリル系樹脂が、温度範囲60℃～85℃における周波数10Hzに対する動的弾性率が $4.0 \times 10^8$  Pa以上 $1.0 \times 10^{10}$  Pa以下

であり、動的損失が $6.0 \times 10^7$  Pa以上 $6.0 \times 10^8$  Pa以下であることを特徴とする化粧シートである。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】図1に本発明の化粧シートの一例の模式断面図を示す。本発明の化粧シートは、熱可塑性アクリル系樹脂からなる基材シート1の表面に、必要に応じて適宜設けられる絵柄層3を介して、熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる透明樹脂層2が設けられて構成されるものである。

【0012】基材シート1を構成する熱可塑性アクリル系樹脂は、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル等のアクリル酸誘導体を主成分として単独又は共重合して得られる熱可塑性樹脂である。特に好ましくはメチルメタクリレート等のメタクリル酸エステルを主成分とする樹脂であって、柔軟性や熱成形性の改善を目的として、例えばメタクリル酸ブチル等のメタクリル酸の長鎖アルキルエステルや、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸又はアクリル酸等から選ばれる単量体が共重合成分として添加され、所望の適宜の物性のフィルムが調製される。勿論、更に物性改善等の目的で他の適宜の共重合成分や添加剤等を併用することも差し支えない。

【0013】なお、良好な熱成形性を達成する為に、基材シート1を構成する上記熱可塑性アクリル系樹脂は、温度範囲 $60^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ における周波数 $10\text{Hz}$ に対する動的弾性率が $4.0 \times 10^8$  Pa以上 $1.0 \times 10^{10}$  Pa以下であり、動的損失が $6.0 \times 10^7$  Pa以上 $6.0 \times 10^8$  Pa以下であることが望ましい。動的弾性率が $1.0 \times 10^{10}$  Paを越えると、熱成形時の変形応答性が不足し、クラックや白化、成形不良等の原因となり、一方 $4.0 \times 10^8$  Paを下回ると、熱成形時に軟化し過ぎて、ドローダウンや柄流れ等の原因となる。また、動的損失が $6.0 \times 10^8$  Paを越えると、本質的に応力緩和の速い塑性変形し易い樹脂であるので、これもドローダウンや柄流れ等の原因となり、一方 $6.0 \times 10^7$  Paを下回ると応力緩和が遅過ぎ、熱成形時に成形速度に追従しにくい為の成形不良や、内部応力の残留等の原因となるからである。

【0014】目的の化粧シートに、被貼着基材の好ましくない色彩や欠陥等を隠蔽するための隠蔽性が要求される場合には、上記基材シート1を構成する熱可塑性アクリル系樹脂に隠蔽性顔料を添加することによって、隠蔽性を付与することができる。また、基材シート1を隠蔽性とする替わりに、基材シート1の表面又は裏面、若しくは透明樹脂層2の裏面に、隠蔽層4を設けても良く、両者を併用することもできる。但し、立体成形用途の場合には、隠蔽層4単独では立体成形時の延伸によって薄くなったり亀裂を生じたりして隠蔽性が不十分となるお

それがあるので、少なくとも基材シート1を隠蔽性顔料を添加しておくことが好ましい。また、基材シート1に隠蔽性顔料を添加しておく、仮に立体成形時に基材シート1に白化の原因となるべき現象（例えば樹脂内部の微細な亀裂や樹脂分子の配列状態の変化等）が多少生じることがあっても、当該基材シート1に含有される隠蔽性顔料によってそれが隠蔽される結果、事実上白化として意匠性に影響を与えることがないという利点もある。

【0015】上記隠蔽性顔料とは従来周知の様に、分散媒たる樹脂と比較して著しく高い屈折率を有する微細粉末状顔料であって、その屈折率差による界面での光の反射や屈折による光散乱効果によって、シートの表裏面間での光の直接透過が妨げられ、隠蔽性が発現するのである。熱可塑性アクリル系樹脂等の樹脂の屈折率は概ね $1.5$ 前後であるから、隠蔽性顔料としては屈折率が概ね $2.0$ 以上の顔料が選ばれるのが一般的であり、また光（可視光線）に対する散乱能の観点から通常は粒径 $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ 程度の範囲のものが使用される。なお、基材シート1を構成する熱可塑性アクリル系樹脂への隠蔽性顔料の添加量は、隠蔽性の観点からは多い程好ましいが、あまり多過ぎると樹脂が脆化し熱成形性を損なう虞があるので、樹脂 $100$ 重量部に対し $1 \sim 10$ 重量部の範囲内とすることが好ましい。

【0016】係る隠蔽性顔料の内、光吸収性の高い顔料は、入射した光の一部を吸収して着色作用を発現するので着色顔料と称され、逆に光吸収性の殆どない顔料は、光散乱効果により入射光の大部分を入射方向へ反射して色調を明るく（白く）見せる作用を発現するので白色顔料と称される。そして、光吸収係数と屈折率とのバランスの良い顔料を選択するか、若しくは、上述した着色顔料と白色顔料とを適宜の比率で配合して使用することにより、任意の所望の色調を得ることができる訳である。

【0017】前記隠蔽性顔料としては、有機及び無機の各種の顔料が知られているが、一般に有機顔料よりも無機顔料の方が屈折率が高く隠蔽性に優れている他、耐光性（耐褪色性）や耐薬品性にも優れているので、耐久性や堅牢性の面からも、無機顔料を使用することが好ましい。特に立体成形用途の化粧シートの場合には、立体成形により樹脂が延伸を受けた際に、樹脂と無機顔料との間でミクロ的な剥離が起こり、内部応力を吸収する結果、優れた成形性を発現する効果があり、これは有機顔料を使用した場合には見られないことである。

【0018】係る無機顔料の内、着色顔料としては例えば黄鉛、黄色酸化鉄、チタンイエロー、バリウムイエロー、オーレオリン、モリブデートオレンジ、弁柄、鉛丹、辰砂、マルスパイオレット、マンガンパイオレット、コバルトパイオレット、コバルトブルー、セルリアンブルー、群青、紺青、エメラルドグリーン、クロムパーミリオン、酸化クロム、ビリジアン、鉄黒、カーボンブラック等、白色顔料としては例えば酸化チタン（チタ

ン白、チタニウムホワイト）、酸化亜鉛（亜鉛華）、塩基性炭酸鉛（鉛白）、塩基性硫酸鉛、硫化亜鉛、リトボン、チタノックス等を使用することができる。

【0019】中でも、隠蔽性や耐光性に優れ、意匠面でも色調的に化粧シート用に好適な顔料として、着色顔料としては弁柄、黄色酸化鉄、鉄黒等の酸化鉄系顔料、白色顔料としては酸化チタン系顔料を使用することが好ましい。

【0020】上記酸化鉄系顔料の内、弁柄は酸化第二鉄 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （別名、赤鉄鉱）からなる赤色顔料であって、平均粒径 $0.2\sim 0.6\mu\text{m}$ 程度のものが用いられ、例えば東邦顔料社製Anchor FR-110G、日本弁柄社製EP-20D、日本フェロー社製Ferro Color NF-150-P、鐵原社製NAT、利根産業社製SR-580、戸田工業社製Toda Color 12OED、森下弁柄社製モリシタレッド七宝等として市販されている。

【0021】黄色酸化鉄は酸化水酸化鉄 $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ （別名、鱗鉄鉱）又はその水和物からなる黄色顔料であって、平均粒径 $0.3\sim 0.8\mu\text{m}$ 程度のものが用いられ、例えば東邦顔料社製Anchor FY-766、森下弁柄社製Morishita Yellow MTY-10、日本弁柄社製NYB-40、戸田工業社製Toda Color Y-1、利根産業社製YP-100SB、東洋色素社製東色合成鉄黄、BASF社製Sicotrans Yellow L 1916等として市販されている。

【0022】鉄黒は四酸化三鉄 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ （別名、磁鉄鉱）からなる黒色顔料であって、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 前後のものが用いられ、例えば森下弁柄社製Morishita Black MTB-10、利根産業社製TB-50SB、戸田工業社製Toda Color KN-320、東洋色素社製東色合成鉄黒等として市販されている。そして、これらの酸化鉄系顔料を適宜組み合わせ合わせて配合して使用することによって、黄色から黄土色、茶色、黒色にかけての広い範囲の色調を任意に得ることができる。

【0023】酸化チタン系顔料は、二酸化チタン $\text{TiO}_2$ からなる白色顔料であって、アナターゼ型（別名、鋭錐石）とルチル型（別名、金紅石）との2種類があり、屈折率はそれぞれ $2.45\sim 2.55$ 及び $2.61\sim 2.90$ であり、ルチル型の方が屈折率が高い分だけ隠蔽性に優れる他、化学的安定性や耐光性にも優れるので好適である。平均粒径 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度のものが用いられ、例えばチタン工業社製KR-310、帝国化工社製JR、古河鉱業社製FR-41、石原産業社製CR-50等として市販されている。

【0024】なお、以上に詳述した酸化鉄系顔料及び酸化チタン系顔料に加えて、色調の調整の目的で他の隠蔽性又は非隠蔽性の無機顔料又は有機顔料を少量併用することは差し支えない。但し、飽くまでも酸化鉄系顔料及び酸化チタン系顔料を主体とすることが肝要であって、他の顔料の使用量は顔料全体に占める比率で概ね20重量%以下とすることが好ましい。併用する顔料としては

耐光性の高いものを選択することが好ましく、無機顔料の中ではコバルトブルー又はカーボンブラック等、有機顔料の中ではフタロシアニンブルー等のフタロシアニン系顔料等を使用することが好ましい。その他、必要に応じて例えばシリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の体質顔料を併用することもできる。

【0025】その他、基材シート1を構成する熱可塑性アクリル系樹脂には、目的の化粧シートの用途により必要に応じて、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、充填剤等の従来公知の各種の添加剤の1種以上が添加されていても良い。

【0026】酸化防止剤としては例えばフェノール系、硫黄系、リン系等、紫外線吸収剤としては例えばベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリシレート系、シアノアクリレート系、ホルムアミジン系、オキサニリド系等、光安定剤としては例えばヒンダードアミン系、ニッケル錯体系等、熱安定剤としては例えばヒンダードフェノール系、硫黄系、ヒドラジン系等、可塑剤としては樹脂の種類にもよるが例えばフタル酸エステル系、リン酸エステル系、脂肪酸エステル系、脂肪族二塩基酸エステル系、オキシ安息香酸エステル系、エポキシ系、ポリエステル系等、滑剤としては例えば脂肪酸エステル系、脂肪酸系、金属石鹸系、脂肪酸アミド系、高級アルコール系、パラフィン系等、帯電防止剤としては例えばカチオン系、アニオン系、ノニオン系、両イオン系等、難燃剤としては例えば臭素系、リン系、塩素系、窒素系、アルミニウム系、アンチモン系、マグネシウム系、硼素系、ジルコニウム系等、充填剤としては例えば炭酸カルシウム、硫酸バリウム、滑石、蠟石、カオリン等から選ばれる1種又は2種以上の混合系で使用される。

【0027】基材シート1の厚さには特に制限はなく、従来の一般の化粧シートの基材シートと同様の厚さのものを使用することができる。具体的には、化粧シートの用途や樹脂の種類にもよるが、一般に $20\sim 200\mu\text{m}$ 程度の範囲から選ばれ、特に好ましい範囲は $50\sim 150\mu\text{m}$ 程度である。基材シート1の成形方法にも特に制限はなく、例えば押出成形法、インフレーション成形法、カレンダー成形法、キャスト成形法等の従来公知の任意の成形方法によって製膜された基材シート1を使用することができる。

【0028】熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる透明樹脂層2は、基材シート1やその表面の絵柄層3を外界から保護する目的で設けられるものであって、本発明においては立体成形時の耐白化性や耐溶剤性等の観点から、特に熱可塑性ポリエステル系樹脂を採用したものである。ここで、透明樹脂層2の「透明」とは、高い透明性を有することが好ましいことは勿論であるが、少なくとも絵柄層3を透視可能な程度の透明性を備えていれば良く、その限りにおいて半透明乃至着色透明であっても

良い。

【0029】上記熱可塑性ポリエステル系樹脂としては、例えば例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ポリカーボネート等の他、ジカルボン酸又はジカルボン酸エステルとジオールとの縮合重合反応において、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及び／又はシクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸と、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール等の脂肪族ジオール及び／又はシクロヘキサンジオール等の脂環族ジオールとを使用してなる硬い構造単位と、ジオールとしてポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の両末端に水酸基を有するポリエーテル系ジオールを使用し、及び／又は、ジカルボン酸としてセバシン酸、エイコ酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸及び／又は脂環族ジカルボン酸を使用してなる柔らかい構造単位との(A-B)-n型のブロック共重合体からなり熱可塑性エラストマーの性質を示す共重合ポリエステル樹脂等、又はこれらから選ばれる2種以上の混合物、積層体等を使用することができる。

【0030】また、前記熱可塑性ポリエステル系樹脂には、目的の化粧シートの用途により必要に応じて、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、充填剤等の従来公知の各種の添加剤の1種以上が添加されていても良い。これらの添加剤として具体的には、例えば既に基材シート1を構成する熱可塑性アクリル系樹脂に添加すべき添加剤として例示したもの等を使用することができる。

【0031】本発明の化粧シートにあつては、前記透明樹脂層2を構成する熱可塑性ポリエステル系樹脂が、ガラス転移点が60℃以上85℃以下であり、引っ張り弾性率が100kgf/cm<sup>2</sup>以上300kgf/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましい。その理由は、通常の真空成形等の立体成形における加熱温度(60～85℃程度)における十分な立体成形性が得られ、内部応力の残留も少なく、適度な柔軟性と共に適度な腰や表面硬度をも備えているので、立体成形時にしわやドロダウンを発生することもなく、表面の耐傷付き性等の表面物性も化粧シートとして十分な水準のものが得られるからである。

【0032】上記熱可塑性ポリエステル系樹脂のガラス転移点が60℃に満たないと、立体成形時に成形熱により軟化し過ぎてしわや傷、ドロダウン等の原因となり、一方85℃を越えると、立体成形時の軟化が不十分であり、成形不良や内部応力の残留、割れ、白化等の原因となる。引っ張り弾性率が100kgf/mm<sup>2</sup>に満たないと、樹脂が柔軟過ぎて表面の耐傷付き性が必ずしも十分でない他、ラミネート時のしわや傷、ドロダウン等の原因となり、一方300kgf/mm<sup>2</sup>を越える

と、樹脂の柔軟性が不十分なため加工適性に劣り、成形不良や内部応力の残留、割れ、白化等の原因となる。

【0033】透明樹脂層2を構成する熱可塑性ポリエステル系樹脂に上記した範囲の物性を有せしめる為には、当該熱可塑性ポリエステル系樹脂としては、前述した硬軟の構造単位のプロック共重合体からなる共重合ポリエステル樹脂を採用することが最も望ましい。

【0034】熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる透明樹脂層2の厚さには特に制限はなく、例えば従来の一般の複層型の化粧シートにおける透明樹脂層の厚さと同等とすることができる。一般に、厚い程耐磨耗性や耐溶剤性等の表面物性や耐候性、塗装感や深み感、エンボス深さ等の意匠性の面で有利であるが、反面化粧シートとしての柔軟性や可撓性、熱成形時の基材表面形状への追従性等の面で不利となるので、両者のバランスの取れる厚み範囲が選ばれる。具体的には、化粧シートの用途やそれに応じた要求品質、使用する熱可塑性ポリエステル系樹脂の種類等にもよるが、一般に20～200μm程度の範囲から選ばれ、特に好ましい範囲は50～100μm程度である。

【0035】絵柄層3は、目的とする化粧シートに任意の所望の絵柄の意匠性を付与する目的で設けられるものである。従って、例えば単なる表面着色や色彩調整のみを目的とした無地の化粧シートの様に、基材シート1の着色や隠蔽層4の形成等によって十分に前記表面着色や色彩調整が達せられる場合や、基材シート1自体に顔料の練り込みや昇華性乃至溶融移行性染料の移行等により絵柄が施されている場合等には、絵柄層3は特に設けられない場合もある。しかし一般的には、基材シート1の表面又は透明樹脂層2の裏面に、印刷法等の適宜の手段により適宜の絵柄層3が設けられる場合が多い。

【0036】絵柄層3の構成材料や形成方法には一切制限はなく、従来より係る化粧シートの絵柄層に適用されて来た任意の画像形成材料や画像形成方法を適宜適用することができる。具体的には例えば、染料又は顔料等の着色剤を、適当な結着剤樹脂と共に、適当な溶剤中に溶解又は分散してなる印刷インキ又はコーティング剤等を使用することができる。

【0037】前記着色剤としては、例えばカーボンブラック、チタン白、亜鉛華、弁柄、紺青、カドミウムレッド等の無機顔料や、アゾ顔料、レーキ顔料、アントラキノン顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、イミダゾロン顔料、ジオキサジン顔料等の有機顔料、金粉、銀粉、銅粉、アルミニウム粉、ブロンズ粉等の金属顔料、魚鱗粉、塩基性炭酸鉛、酸化塩化ビスマス、酸化チタン被覆雲母等の真珠光沢顔料、蛍光顔料、夜光顔料等、又はこれらから選ばれる2種以上の混合物等を使用することができる。

【0038】また、前記結着剤樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹

脂、ウレタン系樹脂、ポリビニル系樹脂、アルキド系樹脂、石油系樹脂、ケトン樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、繊維素誘導体、ゴム系樹脂等の各種合成樹脂類、又はそれらの2種以上の混合物、共重合体等を使用することができる。

【0039】また、前記溶剤としては、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の石油系有機溶剤や、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸-2-メトキシエチル、酢酸-2-エトキシエチル等のエステル系有機溶剤、メチルアルコール、エチルアルコール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール系有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系有機溶剤、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系有機溶剤、ジクロロメタン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の塩素系有機溶剤等の各種有機溶剤や、水等の無機溶剤、又はそれらの2種以上の混合溶剤等を使用することができる。

【0040】その他、必要に応じて例えば体質顔料や可塑剤、分散剤、界面活性剤、粘着付与剤、接着助剤、乾燥剤、安定剤、硬化剤、硬化促進剤又は硬化遅延剤等の各種の添加剤を適宜添加することもできる。

【0041】絵柄層3の形成方法には特に制限はなく、例えばグラビア印刷法やオフセット印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、静電印刷法、インクジェット印刷法等の従来公知の各種の印刷方法を使用することができる。また、例えば全面ベタ状の場合には上記した各種の印刷方法の他、例えばロールコート法やナイフコート法、エアナイフコート法、ダイコート法、リップコート法、コンマコート法、キスコート法、フローコート法、ディップコート法等の各種のコーティング方法によることもできる。その他、例えば手描き法、墨流し法、写真法、転写法、レーザービーム又は電子ビーム描画法、金属等の部分蒸着法やエッチング法等、又はこれらの方法を複数組み合わせることも勿論可能である。

【0042】なお、絵柄層3は、基材シート1と透明樹脂層2との積層前に基材シート1側に設けておいても良いが、透明樹脂層2側に設けておいても良い。また、絵柄層3の形成に先立ち必要に応じて、基材シート1又は透明樹脂層2の被印刷面に例えばコロナ処理、オゾン処理、プラズマ処理、電離放射線処理、重クロム酸処理、アンカー又はプライマー処理等の表面処理を施すことによって、基材シート1又は透明樹脂層2と絵柄層3との密着性を向上することもできる。

【0043】上記した絵柄層3が構成する絵柄の種類には特に制限はなく、例えば従来より係る化粧シートの分野において広く採用されている木目柄や、石目柄、抽象

柄等、或いは単なる着色や色彩調整を目的とする場合には単色無地であっても良く、要するに、目的の化粧シートの用途に応じ任意の所望の絵柄を採用することができる。

【0044】隠蔽層4は、既に述べた様に、目的の化粧シートに隠蔽性が要求される場合に必要に応じて設けられるものであって、その構成材料や形成方法は、隠蔽性顔料を少なくとも使用すべき点を除けば、上記の絵柄層3の場合と同様であり、特に制限はない。隠蔽性顔料として選択すべき顔料の種類は、前述した基材シート1を隠蔽性とする場合に用いるべきものと同様であって、無機顔料、特に二酸化チタン系顔料又は酸化鉄系顔料を主体とする顔料組成物を使用することが好ましい。隠蔽性顔料の添加量は、結着剤樹脂100重量部に対して300～600重量部程度、隠蔽層4の厚さは2～10 $\mu$ m程度が、それぞれ一般的には好ましいが、特にこれらに限定されるものではない。

【0045】本発明において基材シート1と透明樹脂層2との積層方法には特に制限はなく、従来公知の任意の方法を適宜適用することができる。具体的には例えば、予めフィルム状乃至シート状に成形された熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる透明樹脂層1をドライラミネート接着剤、感熱接着剤、感圧接着剤又は電離放射線硬化型接着剤等の適宜の接着剤層5を介して基材シート1の表面上に接着する方法、或いは接着剤を介さず熱圧着又は超音波溶着等の手段によって直接接着する方法や、熱可塑性ポリエステル系樹脂を加熱熔融しフィルム乃至シート状に押し出し成形すると同時に基材シート1の表面上に積層し接着させる方法等、従来公知の各種の方法の中から、樹脂の特性に合致した方法を適宜選択して使用することができる。

【0046】なお、上記積層に先立ち、基材シート1及び/又は透明樹脂層2に絵柄層3や隠蔽層4等を施しておいても良いことは勿論であるが、その他、接着性の向上を目的として、基材シート1及び/又は透明樹脂層2の接着面に、コロナ処理又はオゾン処理等の適宜の表面活性化処理や、適宜の接着性樹脂組成物からなるアンカー層6、6'等を施しておくこともできる。また押し出しラミネート法の場合には、熱可塑性ポリエステル系樹脂と共に接着性樹脂を基材シート1との間に挟持する様に共押し出し積層することにより、接着性の向上を図ることもできる。

【0047】熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる透明樹脂層2の表面には、従来公知の如く、必要に応じて所望の適宜の模様エンボス7を設けることもできる。エンボス7の模様の種類にも特に制限はなく、例えば木目調（特に導管模様状）、石目調、和紙調、布目調、幾何学模様状等の各種模様状であっても良いし、或いは例えば単なる艶消状や砂目状、ヘアライン状、スウェード調等であっても良い。また、これらのエンボス7の模様を

絵柄層3の絵柄と同調させることによって更なる意匠性の向上を図ることも出来るが、その必要がなければ非同調であっても良く、また絵柄層2の絵柄と同調した模様と同調しない模様との両者を含む模様のエンボス7を設けることもできる。

【0048】エンボス7の形成方法にも特に制限はないが、金属製のエンボス版を使用した機械エンボス法が最も一般的である。またエンボス7の形成時期にも特に制限はなく、基材シート1との積層前、積層と同時に又は積層後の中から任意の時期を選択することができ、またこれらの中から選ばれる複数の時期に同一又は異なる模様のエンボス7を複数回に亘って施すこともできる。なお、エンボス7の凹陥部には、必要に応じてワイピング法等の手法により着色剤8を充填しても良く、これによって表面の凹凸模様と同調した色彩模様を有する意匠性に優れた化粧シートを得ることができる。

【0049】また、化粧シートの表面に更に優れた表面物性を付与する目的で、熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる透明樹脂層2の表面にトップコート層9を設けることもできる。トップコート層9の構成材料としては、従来より係る化粧シートのトップコート層の構成材料として使用されている公知の各種のトップコート剤の中から選ばれる任意のものを使用することができる。一般的には、少なくとも下地を透視可能な透明性を有する必要がある他、化粧シートの用途により要求される耐磨耗性や耐擦傷性、耐溶剤性、耐汚染性等の表面物性を具備させるべく、硬化性樹脂を主成分とする材料から構成することが好ましい。但し、立体成形用途の場合には、化粧シートの伸びに追従すべく柔軟性にも配慮する必要がある。

【0050】上記トップコート層9の構成材料として具体的には、例えばメラミン系樹脂、フェノール系樹脂、尿素系樹脂、エポキシ系樹脂、アミノアルキド系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、シリコン系樹脂等の熱硬化性樹脂や、アクリル系樹脂等の電離放射線硬化性樹脂等を、好適に使用することができる。また必要に応じて、艶調整剤、滑剤、帯電防止剤、結露防止剤、抗菌剤、防霉剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の各種添加剤を適宜添加することができる。また、トップコート層9を艶の異なる2層以上から構成し、その内1層以上を絵柄状に設けることによって、表面の艶の変化による材質感や視覚的立体感を有する化粧シートを得ることができる。

【0051】トップコート層9の形成方法にも特に制限はなく、例えばグラビアコート法、ロールコート法、ディップコート法、エアナイフコート法、ナイフコート法、コンマコート法、ダイコート法、リップコート法、キスコート法、ロッドコート法、スプレーコート法、フローコート法等の従来公知の任意のコーティング法を適宜適用することができる。

【0052】なお、熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる透明樹脂層2とトップコート層9との密着性が不十分である場合には、トップコート層9の塗工形成に先立ち、透明樹脂層2の表面に例えばコロナ処理、オゾン処理、プラズマ処理、電離放射線処理、重クロム酸処理、アンカー又はプライマー処理等の表面処理を施すことによって、透明樹脂層2とトップコート層9との間の密着性を向上することもできる。

【0053】本発明の化粧シートは、既に説明した様に、従来の化粧シートと同様、木質系基材や無機質系基材等の各種の基材の表面に貼着（ラミネート）して使用するものであり、一般的には該貼付の際には例えばウレタン系や酢酸ビニル系等の適宜の接着剤が使用されるが、係る接着剤の種類によっては基材シート1を構成する熱可塑性アクリル系樹脂との接着性が不十分である場合もある。係る場合に備えて、基材シート1の裏面に、ラミネート用接着剤との接着性に優れた樹脂からなるプライマー層10を設けておくことが好ましい。

【0054】プライマー層10としては例えばウレタン系、アクリル系、エチレン-酢酸ビニル共重合体系、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体系等の各種のプライマー剤が知られており、これらの中から基材シート1に合わせたものを選んで使用する。なお、プライマー層10に例えばシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の粉末を添加しておく、と、プライマー層10の表面が粗面化することによって化粧シートの巻取保存時のブロッキングが防止できる他、投錨効果による前記ラミネート用接着剤との接着性の向上を図ることもできる。

【0055】本発明の化粧シートは、上記の通りの構成により、立体成形性や表面の耐傷付き性等に優れるのみならず、表面側に熱可塑性ポリエステル系樹脂の透明樹脂層を具備することにより、従来の各種の熱可塑性ポリエステル系樹脂を使用した化粧シートと共通する数多くの利点を備えているものである。例えば、熱可塑性ポリエステル系樹脂に特有の優れた透明性により、絵柄の鮮鋭性や表面の高光沢性に優れた化粧シートを容易に得ることができる。また、熱可塑性ポリエステル系樹脂は耐温水性や耐油性にも優れているので、例えば浴室やキッチン回り等の用途にも好適に使用することができる。

【0056】

【実施例】隠蔽性の無機顔料（酸化鉄系茶、酸化鉄系黄土、酸化チタン系白）を主体とし少量のカーボンブラック墨及びコバルトブルー（又はフタロシアニンブルー）を含む顔料が添加された着色アクリル系樹脂（動的弾性率 $1.0 \times 10^9$  Pa、動的損失 $8.0 \times 10^7$  Pa）を押出機で厚さ $120 \mu\text{m}$ に押し出しながらその両面にコロナ処理を施して表面濡れ指数を $38 \text{ dy n/cm}$ 以上に調整し、基材シートを作製した。

【0057】一方、厚さ $50 \mu\text{m}$ 、ガラス転移点 $78^\circ\text{C}$ 、引っ張り弾性率 $200 \text{ kg f/mm}^2$ の共重合ポリ



エステル樹脂フィルム（イーストマン ケミカル ジャパン社製、Spectar）の両面をコロナ処理後、裏面に通常の建材用ウレタン系グラビア印刷インキを使用してグラビア印刷法により木目の絵柄を印刷し、次いで隠蔽性の無機顔料（酸化鉄系茶、酸化鉄系黄土、酸化チタン系白）を主体とし少量のカーボンブラック墨及びコバルトブルー（又はフタロシアニンブルー）を混合した顔料組成物を含有するウレタン樹脂系インキを使用してグラビア印刷法により隠蔽層を印刷形成し、更に熱可塑性ウレタン系アンカー剤を乾燥後の膜厚 $6\mu\text{m}$ に塗布した。

【0058】次に、前記した基材シートの表面に2液ウレタン系ドライラミネート接着剤を乾燥後の膜厚 $8\mu\text{m}$ に塗布し、該塗布面に前記共重合ポリエステル樹脂フィルムのアンカー剤塗布面を重ね、 $120^{\circ}\text{C}$ 、 $25\text{kg}/\text{cm}^2$ 、ラインスピード $20\text{m}/\text{min}$ の条件でドライラミネートした。そして、共重合ポリエステル樹脂フィルム側の表面に、光安定剤0.2重量%及び紫外線吸収剤0.3重量%を添加したアクリレート系紫外線硬化型樹脂を硬化後の膜厚 $20\mu\text{m}$ に塗工してトップコート層を形成し、 $180^{\circ}\text{C}$ の金属製エンボスロールにて導管柄のエンボスを施した。

【0059】しかる後、基材シートの裏面にコロナ処理を施して濡れ指数を $38\text{dyn}/\text{cm}$ 以上に調整し、シリカ粉末を配合したウレタン樹脂系プライマー剤をグラビアコート法にて乾燥後の塗布量 $1\text{g}/\text{m}^2$ に施してプライマー層を形成し、本発明の化粧シートを完成した。

【0060】曲率半径0.5の形状のポリエステル樹脂系3次元基材の表面に、水性ウレタン系接着剤を乾燥後の塗布量 $10\text{g}/\text{m}^2$ にスプレー塗装、乾燥した後、上記の化粧シートをシート温度 $80^{\circ}\text{C}$ の条件で3次元成形ラミネートし、ラミネート化粧材を作製した。

【0061】得られたラミネート化粧材の耐傷付き性は鉛筆硬度2Hであり、耐汚染性（JAS 特殊合板）、耐温水性（ $60^{\circ}\text{C}$  10日）も合格であり、表面白化や割れもなく、表面光沢の高い、耐汚染性や耐傷付き性に優れたラミネート化粧材を得ることができた。

【0062】

【発明の効果】本発明の化粧シートは、熱可塑性アクリ

ル系樹脂からなる基材シートの表面に、熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる透明樹脂層を設けたことにより、非ハロゲン系樹脂を使用したので燃焼時に塩素ガス等の有毒物質を発生しないことは勿論のこと、真空成形等の立体成形時にネッキングや白化等の問題を生じることがなく、しかも耐溶剤性等の表面物性にも優れるという顕著な利点を有するものである。

【0063】また特に、前記熱可塑性ポリエステル系樹脂が、ガラス転移点が $60^{\circ}\text{C}$ 以上 $85^{\circ}\text{C}$ 以下であり、引っ張り弾性率が $100\sim 300\text{kgf}/\text{mm}^2$ である共重合ポリエステル樹脂であることにより、立体成形時の割れや白化、しわ、ドローダウン等の問題が発生することがなく、しかも耐傷付き性や耐摩耗性、耐溶剤性等の各種表面物性にも極めて優れるという顕著な利点を有するものである。

【0064】また特に、前記熱可塑性アクリル系樹脂が、温度範囲 $60^{\circ}\text{C}\sim 85^{\circ}\text{C}$ における周波数 $10\text{Hz}$ に対する動的弾性率が $4.0\times 10^8\text{Pa}$ 以上 $1.0\times 10^{10}\text{Pa}$ 以下であり、動的損失が $6.0\times 10^7\text{Pa}$ 以上 $6.0\times 10^8\text{Pa}$ 以下であることにより、熱による立体成形時の変形応答性に優れ、例えばクラックや白化、成形不良、ドローダウン、柄流れ、内部残留応力等の問題のない立体成形ラミネート製品を生産性良く製造することができるという顕著な利点を有するものである。

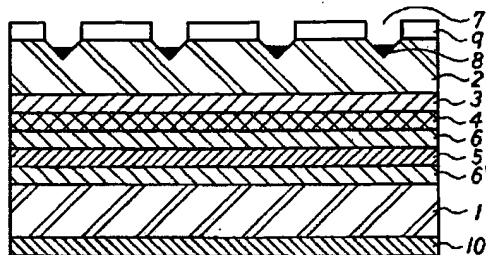
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の化粧シートの一例の積層構造を示す模式断面図である。

【符号の説明】

- 1……基材シート
- 2……透明樹脂層
- 3……絵柄層
- 4……隠蔽層
- 5……接着剤層
- 6、6'……アンカー層
- 7……エンボス
- 8……着色剤
- 9……トップコート層
- 10……プライマー層

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成10年9月25日（1998. 9. 25）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】前記熱可塑性ポリエステル系樹脂が、ガラス転移点が60℃以上85℃以下であり、引っ張り弾性率が100～300kgf/mm<sup>2</sup>である共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の化粧シート。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】また本発明は、上記化粧シートにおいて、前記熱可塑性ポリエステル系樹脂が、ガラス転移点が60℃以上85℃以下であり、引っ張り弾性率が100～

300kgf/mm<sup>2</sup>である共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とする化粧シートである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】本発明の化粧シートにあつては、前記透明樹脂層2を構成する熱可塑性ポリエステル系樹脂が、ガラス転移点が60℃以上85℃以下であり、引っ張り弾性率が100kgf/mm<sup>2</sup>以上300kgf/mm<sup>2</sup>以下であることが好ましい。その理由は、通常の真空成形等の立体成形における加熱温度（60～85℃程度）における十分な立体成形性が得られ、内部応力の残留も少なく、適度な柔軟性と共に適度な腰や表面硬度をも備えているので、立体成形時にしわやドロウダウン等を発生することなく、表面の耐傷付き性等の表面物性も化粧シートとして十分な水準のものが得られるからである。

フロントページの続き

(72)発明者 鶴田 由美子  
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA21H AA23H AA37H AH07H  
AH08H AK25A AK41B AK51G  
AL01B BA02 CA13 CB02  
GB07 GB08 GB48 GB81 HB00  
HB01 HB21 HB31 JA05B  
JB07 JB16B JK07B JK16  
JK20B JL01 JN01B